

Übersättigte Mischkristalle aus dem Schmelzfluß

Hofmann, Wilhelm

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 1, 1949, S. 83-88



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Übersättigte Mischkristalle aus dem Schmelzfluß

Von Wilhelm Hofmann

Mit 2 Abbildungen

(Nach Versuchen gemeinsam mit Günter Falkenhagen)

Vorgelegt von Herrn Otto Schmitz

Abstract: Manganese is soluble in solid aluminium up to 1.85 % at the eutectic temperature, according to the equilibrium diagram. After quenching molten alloys, higher degrees of supersaturation are reached. By drawing the melt in a key shaped copper mold, cooled by liquid air and evacuated, 7.6 % of manganese are absorbed in solid solution. X-ray diagrams show, that concentration differences within this highly supersaturated mixed crystals are smaller than expected. A survey of similar phenomenons in other systems and in technical alloy is given.

Wenn in metallischen Systemen eine beschränkte Mischkristallbildung vorliegt, so nimmt die Löslichkeitsgrenze einer Komponente in der anderen im allgemeinen mit sinkender Temperatur ab. Schreckt man bei hoher Temperatur nahezu gesättigte Mischkristalle in Wasser ab, so erhält man demzufolge übersättigte Mischkristalle. In vorliegender Arbeit handelt es sich nicht um derartige, im festen Zustand gebildete übersättigte Lösungen; denn die Konzentration der so gewonnenen Mischkristalle ist aus dem Zustandsschaubild abzulesen, wenn man die Löslichkeit bei der Abschrecktemperatur zugrunde legt.

Bei plötzlicher Erstarrung von Legierungsschmelzen bilden sich in einigen Fällen Mischkristalle anderer Art. Ihre Konzentration übertrifft die nach dem Gleichgewichtsschaubild maximal mögliche oft bei weitem. Beobachtungen hierüber finden sich vereinzelt im Schrifttum verstreut, sind aber von der Fachwelt bisher wenig beachtet worden. Nachdem Verfasser schon früher einige Beiträge zu dieser Frage geleistet hatte, liegen nun die ersten Ergebnisse neuer Versuche vor. Es erscheint daher an der Zeit, zusammenfassend über dieses Gebiet zu berichten.

Bisherige Ergebnisse

Das Schaubild Aluminium—Titan zeigt, von der Aluminiumseite ausgehend, eine steil ansteigende Liquiduslinie. Für das Vorhandensein eines größeren Mischkristallgebietes sind keine Anhaltspunkte vorhanden¹⁾. Nun stellte H. Bohner²⁾ 1934 in gegossenen Aluminium—Titan-Legierungen blumenartige Kristallisationsgebilde fest, die er als übersättigte feste Lösungen deutete. Nach seinen Versuchen muß man auf eine Löslichkeit von Titan in Aluminium nach dem Gießen von mindestens 0,5 % schließen. Im Atlas Metallographicus³⁾ konnten die Beobachtungen von Bohner bestätigt werden.

Verfasser machte weitere Beobachtungen an Aluminium—Mangan-⁴⁾ und Aluminium—Chrom-Legierungen⁵⁾. Die Löslichkeit im festen Zustand entsprechend dem Gleichgewichtsschaubild¹⁾ beträgt im ersten System maximal 1,82 % bei 658,5°, im System Aluminium—Chrom maximal 0,77 % bei 661°. Durch Vergießen der Schmelzen in dickwandige Kokillen konnten bei Aluminium—Mangan bis 4 % Mn in fester Lösung gehalten werden, bei Aluminium—Chrom bis 1,6 % Cr. Die Bestimmung der Mischkristallkonzentration erfolgte auf röntgenographischem Wege mittels der Rückstrahlmethode.

Weitere Beobachtungen dieser Art wurden an Legierungen von Zink mit Eisen, Kobalt und Nickel gemacht⁶⁾. Wenn diese Legierungen abgeschreckt vergossen wurden, zeigten sie Eigentümlichkeiten in den mechanischen Eigenschaften, die auf übersättigte feste Lösungen schließen ließen. Bei Blei—Silber-Legierungen konnten endlich durch Elektrolyse bei Raumtemperatur Mischkristalle erhalten werden, deren Konzentration die nach dem Gleichgewichtsschaubild mögliche erheblich übertrifft⁷⁾.

Weitere Beobachtungen

Die dargestellten Ergebnisse regen dazu an, auch andere bisher ungeklärte Erscheinungen unter dem Gesichtspunkt des etwaigen Auftretens von übersättigten Mischkristallen aus dem Schmelzfluß zu betrachten. Verfasser hatte einige eigenartige Beobachtungen an tellurhaltigem Blei gemacht⁸⁾. Diese Legierungen mit maximal 0,1 % Te haben als Ummantelung für Kabel und als schwefelsäurebeständige Bleisorte praktische Bedeutung. Nach Feststellungen eines durch seine Arbeiten auf dem Bleigebiet bekannten australischen Institutes⁹⁾ sollte im System Blei—Tellur ein Eutektikum ganz nahe an der Bleiseite, bei 0,025 % Te, und eine Mischkristallgrenze bei kaum mehr als 0,004 % Te vorhanden sein. Im Widerspruch hiermit stand die Beobachtung des Verfassers, daß eine Legierung mit 0,1 % Te im Gefügebild deutliche Kristallseigerung als Anzeichen einer Mischkristallbildung aufweist, und daß diese Legierung nach schwacher Verformung beim Lagern kräftig aushärtet. Dies ist nur bei Vorhandensein von übersättigten Mischkristallen möglich. Verfasser nahm seinerzeit in Anlehnung an die übliche Auffassung an, daß diese Übersättigung mit einem sich bei abnehmender Temperatur verengenden Mischkristallgebiet zusammenhängt und hielt die Angaben der australischen Forscher für ungenau. Nunmehr ist nach Kenntnis der im ersten Abschnitt gegebenen Tatsachen eine andere Deutung des Widerspruches möglich. Darnach wird die Aushärtung der Legierung mit 0,1 % Te darauf beruhen, daß beim schnellen Erstarren der in eine eiserne Form gegossenen Legierung sich übersättigte Mischkristalle bilden, die mit dem Gleichgewichtsschaubild nichts zu tun haben. Wenn man diese Auffassung zugrunde legt, wird eine weitere, damals schwer verständliche Beobachtung klar, daß nämlich die gegossenen Blei—Tellur-Legierungen nach dem „Homogenisieren“ dicht unterhalb des Schmelzpunktes weniger aushärten als ohne diese Wärmebehandlung. Der Grund ist, daß die Wärmebehandlung bei derartig übersättigten Mischkristallen nicht als Homogenisierung, sondern im Gegenteil als Heterogenisierung wirkt.

Vor etwa 10 Jahren waren Bestrebungen im Gange, in Anlehnung an amerikanische Arbeiten¹⁰⁾ die beim Lagern aushärtenden Blei—Kalzium-Legierungen für Akkumulatoren gitter zu verwenden. Durch Übergang zu Blei—Kalzium sollte nicht nur Antimon gespart, sondern gleichzeitig ein technischer Vorteil gewonnen werden. Akkumulatoren aus Blei—Kalzium-Gittern zeigen nämlich eine geringere Selbstentladung als solche aus Blei—Antimon-Gittern. Da die Härte der Blei—Kalzium-Gitter den Anforderungen nicht ganz genügte — woran die geplante Umstellung letzten Endes scheiterte —, wurden Versuche unternommen, die Härte der gegossenen Legierungen durch geeignete Wärmebehandlungen zu erhöhen. Eine Homogenisierung, wie sie bei Duralumin als Vorbereitung der Aushärtung notwendig ist, brachte keinen Erfolg. Die Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung wird man nun in ähnlicher Weise wie bei Blei—Tellur in der Bildung von übersättigten Mischkristallen aus der Schmelze suchen. Vielleicht spielen auch bei der Aushärtung des Bahnmittels, der bekannten Wagenlagerlegierung der Reichsbahn, die neben Blei Natrium, Kalzium, Barium und Lithium enthält, ähnliche Erscheinungen eine Rolle; denn es erscheint bemerkenswert, daß auch diese Legierung aus dem Gußzustand aushärtet, ohne daß eine Wärmebehandlung notwendig ist.

Deutungsmöglichkeiten

Die angeführten Erscheinungen, deren Realität nicht zu bezweifeln ist, sind aus den Gleichgewichtsschaubildern nicht zu erklären. Um dennoch eine thermodynamische Begründung zu geben, schlug Verfasser in einem 1942 mit H. Nowotny geführten Briefwechsel die Zugrundelegung metastabiler Schaubilder vor. Im Falle des Systems Aluminium—Mangan würde man dann etwa ein metastabiles Schaubild annehmen, in dem die Kristallart Al_6Mn und gegebenenfalls weitere Kristallarten unterdrückt werden (Abb. 1). Die gegebene Deutung ist nicht ganz hypothetisch, da in den Aluminium—Mangan—Magnesium-Legierungen tatsächlich, und zwar bei normalen Abkühlungsgeschwindigkeiten, ein metastabiles Schaubild verwirklicht wird, das sich von dem Gleichgewichtsschaubild durch das Fehlen der Kristallart Al_6Mn unterscheidet¹¹⁾. Metastabile Schaubilder zur Erklärung der übersättigten Zink—Eisen-, Zink—Kobalt- und Zink—Nickel-Mischkristalle wurden von anderer Seite vorgeschlagen¹²⁾. Letzten Endes muß hier auch das Eisenkohlenstoffschaubild erwähnt werden, wo ebenfalls übersättigte metastabile γ -Mischkristalle aus dem Schmelz-

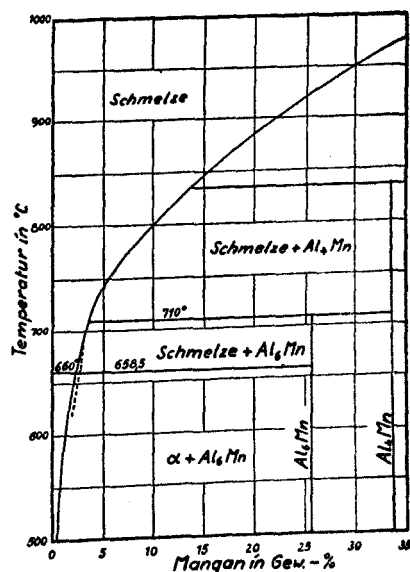


Abb. 1. Zustandsschaubild Aluminium—Mangan nach Hansen. Gestrichelt: Angenommenes metastabiles Schaubild

fluß auftreten; allerdings ist der Grad der Übersättigung weit geringer als bei den im folgenden beschriebenen Legierungen, und es muß dahingestellt bleiben, ob die Deutung der Übersättigung durch ein metastabiles Zustandsschaubild hier noch befriedigt, beziehungsweise ob die Verwendung eines Zustandsschaubildes bei diesen extrem schnell verlaufenden Vorgängen noch einen Sinn hat.

Neue Versuche

Im Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik der Technischen Hochschule Braunschweig wurden vor einiger Zeit Versuche begonnen mit dem Ziele, weiter in die Erscheinungen der übersättigten Mischkristalle aus dem Schmelzfluß einzudringen. Die Versuche erstreckten sich zunächst auf die schon eingangs erwähnten Aluminium—Mangan-Legierungen. Die Legierungen wurden aus den Rohstoffen Reinstaluminium (99,99 %) des Erftwerkes und Manganchlorid zur Analyse von Merck hergestellt. Das Manganchlorid wurde nach dem Entwässern im Tammannofen in flüssiges Aluminium eingetragen und lieferte eine Vorlegierung mit etwa 10 % Mn. Zur Erzeugung sämtlicher Schmelzen dienten Tiegel aus reinster, selbst-gesinterter Tonerde. Der Mangangehalt der Legierungen wurde im chemischen Laboratorium des Institutes nach der Methode von Volhard bestimmt.

Die plötzliche Erstarrung der Schmelzen ergab sich durch Einsaugen in eine evakuierte, mit Wasser oder flüssiger Luft gekühlte Kupferkokille, die ähnlich einer früheren Konstruktion¹³⁾ einen sich keilförmig verjüngenden Innenhohlraum aufweist. Das Einsaugen erreichte man durch Eintauchen eines mit der Kokille vakuumdicht verbundenen, durch eine Aluminiumfolie verschlossenen Glasrohres in die Schmelze. Diese stürzte nach Aufschmelzen der Folie in die Kokille und erstarrte darin schlagartig zu einem dünnen Keil. An seinem scharfen Ende war die Erstarrungsgeschwindigkeit am größten, und diese Stelle diente in erster Linie zur röntgenographischen und metallographischen Untersuchung.

Als Röntgenverfahren zur Bestimmung der Mischkristallkonzentration wurde die Rückstrahlmethode mit Kupferstrahlung und Gold als Eichstoff angewandt. Der Film wurde während der Aufnahme gedreht, die Probe mehrmals verschoben. Die erhaltenen Gitterkonstanten trägt man in üblicher Weise gegen den Mangangehalt auf (Abb. 2) und erhält hierbei annähernd eine Gerade. Der Anfangsteil der Kurve ergibt sich aus früheren Messungen an gepreßten und homogenisierten Legierungen im Bereiche des Mischkristallgebietes nach dem Zustandsschaubild und an in ungekühlte Kupferkokillen gegossenen Legierungen mit bis etwa 4 % Mn. Es überrascht, daß die Übersättigung der Mischkristalle mit der neuen Apparatur noch wesentlich über die früher erreichte Grenze von 4 % Mn hinaus getrieben werden konnte. Aus der Darstellung in Abbildung 2 muß man auf eine Löslichkeit bis maximal 7,6 % Mn in den abgeschreckt vergossenen Legierungen schließen. Die hier nicht wiedergegebenen Gefügaufnahmen stehen mit diesem Befund in Übereinstimmung. Das Gefüge zeigte am Rand der Gußstücke

Mischkristalle mit wabenförmiger Kristallseigerung. Nur vereinzelte punktförmige Ausscheidungen waren in dem wabenförmigen Netz zu erkennen. Weiter innen im Gußstück traten Zonen mit Eutektikum und Gebiete mit Primärkristallisation von Aluminium—Mangan-Kristallarten auf.

Eine weitere Erscheinung muß hervorgehoben werden. Nach allgemeiner Ansicht sind die Konzentrationsunterschiede in gegossenen Mischkristall-Legierungen um so kleiner, je langsamer die Schmelzen erstarren.

In abgeschreckt vergossenen Legierungen sind andererseits die Diffusionswege in Anbetracht des außerordentlich feinen Kornes kürzer. Immerhin wurde der Durchmesser der obenerwähnten Waben, der gleich dem doppelten Diffusionsweg zu setzen ist, noch zu 1 bis 7μ ermittelt. Man kann sich kaum vorstellen, daß bei der in Bruchteilen einer Sekunde erfolgenden Erstarrung noch eine Diffusion über eine solche Entfernung hinweg stattfindet und müßte daher stärkere Kristallseigerung erwarten. Sie sollte sich in einer Verbreiterung der Interferenzen mit höchsten Glanzwinkeln ausdrücken. In Wirklichkeit waren die Linien der abgeschreckt vergossenen Legierungen verhältnismäßig scharf und gut auszumessen. Die Diagramme der in mit flüssiger Luft gekühlte Form gegossenen Schmelzen erscheinen keineswegs

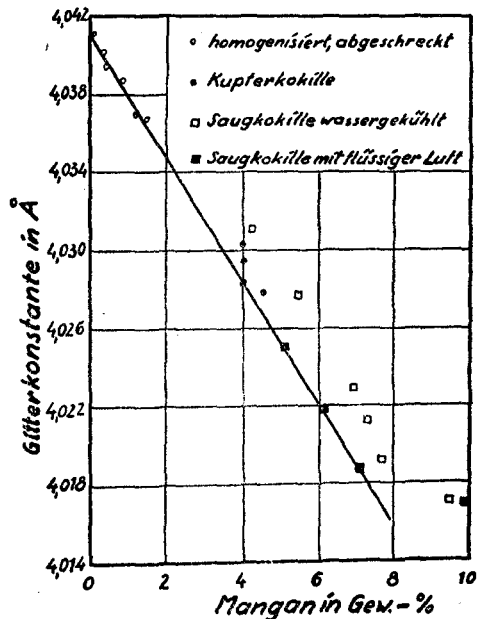


Abb. 2. Die Gitterkonstanten des Aluminiums in Aluminium—Mangan-Legierungen

weniger scharf als die der in wassergekühlter Kokille erstarrten Legierungen. Vielleicht führen die weiteren Versuche zu dem Ergebnis, daß die Konzentrationsunterschiede in gegossenen Legierungen nicht nur verschwinden, wenn die Erstarrungszeit gegen Unendlich, sondern auch, wenn sie gegen Null geht. Diese Auffassung würde eine weitere Erklärung der obenerwähnten Tatsache sein, daß einige Bleilegierungen im Gußzustand, ohne Homogenisierung, aushärten. Nachdem sich die evakuierbare Abschreckkokille als brauchbar für die Erzeugung höchstübersättigter Mischkristalle aus dem Schmelzfluß erwiesen hat, sollen die Versuche fortgesetzt werden, wobei die Gaslöslichkeit von Metallschmelzen besondere Berücksichtigung finden wird.

Zusammenfassung

Mangan ist nach dem Gleichgewichtsschaubild bei der eutektischen Temperatur bis zu 1,85 % in festem Aluminium löslich. Höhere Übersättigungsgrade werden erreicht, wenn man geschmolzene Legierungen

abschreckt. Durch Einsaugen der Schmelzen in eine keilförmige, evakuierte und mit flüssiger Luft gekühlte Kokille können bis 7,6 % Mangan in feste Lösung gebracht werden. Die Röntgenaufnahmen zeigen, daß die Konzentrationsunterschiede in diesen hoch übersättigten Mischkristallen kleiner sind als erwartet. Eine Übersicht ähnlicher Beobachtungen in anderen Systemen und Deutung von Eigentümlichkeiten technischer Legierungen auf Grund der Annahme übersättigter Mischkristalle aus dem Schmelzfluß, wird gegeben.

Literatur

- 1) M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin, Springer (1936).
- 2) H. Bohner, Z. Metallkde. Bd. 26 (1934), S. 268.
- 3) H. Hanemann und A. Schrader, Atlas Metallographicus, Bd. III: Aluminium, Berlin, Borntraeger (1941).
- 4) W. Hofmann, Aluminium, Bd. 20 (1938), S. 865.
- 5) W. Hofmann und H. Wiehr, Z. Metallkde. Bd. 33 (1941), S. 369.
- 6) Fr. Pawlek, Z. Metallkde. Bd. 36 (1944), S. 105.
- 7) E. Raub und A. Engel, Z. Electrochem. angew. physik. Chem. Bd. 49 (1943), S. 89.
- 8) W. Hofmann und H. Hanemann, Z. Metallkde. Bd. 33 (1941), S. 62; W. Hofmann, Blei und Bleilegierungen, Berlin, Springer (1941).
- 9) I. N. Greenwood und H. W. Worner, J. Inst. Met. Bd. 65 (1939), S. 435.
- 10) H. E. Haring und U. B. Thomas, Trans. electrochem. Soc. Bd. 68 (1935), S. 293.
- 11) W. G. Leemann, Aluminiumarchiv Bd. 9 (1938), S. 1; H. Hanemann und A. Schrader, Z. Metallkde. Bd. 30 (1938), S. 383.
- 12) J. Schramm, Z. Metallkde. Bd. 36 (1944), S. 111.
- 13) H. Gröber und H. Hanemann, Arch. Eisenhüttenw. Bd. 11 (1937/38), S. 199.